

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100326

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

---

(51)Int.Cl. C08F290/06  
C08F290/06  
C09J 4/00  
C09J 4/02  
G02B 6/44

---

(21)Application number : 08-143690

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD  
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1996

(72)Inventor : NISHIMURA MITSUHIRO  
KAMIMURA SETSU  
KOSAKAI SHOHEI  
ASANO MASATOSHI

(30)Priority

Priority number : 07216720

Priority date : 02.08.1995

Priority country : JP

(54) ULTRAVIOLET -CURABLE TAPE -FORM COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tape-form material for optical fibers which gives a cured coating satisfactory in transparency, anti-blocking properties, and slip properties.

SOLUTION: The composition comprises a (meth)acrylate oligomer, a reactive diluent having a polymerizable double bond, a photopolymerization initiator, and spherical silicone gel particles in which the surface silanol groups have been blocked and which have an average particle diameter of 0.1-5  $\mu$  m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100326

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	MR X		C 0 8 F 290/06	MR X
	MS K			MS K
C 0 9 J 4/00	J B V		C 0 9 J 4/00	J B V
4/02	J B T		4/02	J B T
G 0 2 B 6/44	3 8 1		G 0 2 B 6/44	3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-143690

(22) 出願日 平成8年(1996)5月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-216720

(32) 優先日 平7(1995)8月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 西村 光弘

大阪府大阪市東淀川区大槻1丁目16番2号

(72) 発明者 上村 節

大阪府池田市五月ヶ丘5丁目1番3-424号

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型光ファイバ用テープ化材組成物

(57) 【要約】

【課題】 良好な透明性、耐ブロッキング性及び滑り性を有する硬化被覆を与える光ファイバ用テープ化材の提供。

【解決手段】 (A) (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤、(C) 光重合開始剤、及び(D) 表面のシラノール基を封鎖するように処理された、平均粒子径が0.1 ~ 5  $\mu$ mである球状シリコーンゲル粒子を含有してなる紫外線硬化型光ファイバ用テープ化材組成物。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (メタ) アクリレートオリゴマー、  
(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤、(C) 光重合  
開始剤、及び(D) 表面のシラノール基を封鎖するように  
処理された、平均粒子径が0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ である球状シリ  
コーンゲル粒子を含有してなる紫外線硬化型光ファイバ  
用テープ化材組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の組成物であって、前記  
シラノール基が式(R)， $\text{Si}-$ 〔ここで、Rは1価の  
有機基である〕で表されるトリオルガノシリル基で封鎖  
されている組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の組成物に紫外線  
を照射して硬化させることにより得られた硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化後の被膜が、  
ブロッキング現象を起こしにくく、また被膜同士の滑り  
性が良好である紫外線硬化型光ファイバ用テープ化材組  
成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、最も大量に生産されている光ファ  
イバ心線の代表的なものとしてテープ型心線がある。こ  
れは、石英ファイバの回りに軟らかくヤング率の温度依  
存性の小さいウレタン系アクリレートプライマリ被覆を  
施し、次いでその回りに硬い高ヤング率のウレタン系ア  
クリレートセカンダリー被覆を施してなる被覆ファイ  
バを、数本一列に並べその全体の外周をウレタン系ア  
クリレート系紫外線硬化型テープ化材で硬化し集束したテ  
ープ状(板状)のもの(リボン構造)である。これらは  
製造工程でポビンに巻き取られるように生産され重ね合  
される。その際、テープ心線は板状であるため重ね合さ  
れる面積が大きいのでテープ心線同士がくっついてしま  
う、所謂ブロッキングが起りやすい。ブロッキング性  
が高いと次のような問題がある。即ち、これらのテープ  
心線で構成される光ファイバケーブルは、テープ心線が  
互いに重ね合わされて積層構造となっている。この構造  
ではケーブルが曲げられたり、温度変化が生じたりする  
と、心線に長手方向に応力が加わるが、心線同士がくっ  
ついて相互に自由に動けないと応力が局部的に集中し伝  
送特性に悪影響をおよぼす。このため、テープ化材に  
は、良好な耐ブロッキング性ないしは滑り性が要求され  
ている。

【0003】従来、耐ブロッキング性の改良のために、  
テープ心線製造後にその表面にタルクやシリコンオイル  
を塗布する方法がおこなわれているが、この方法では  
タルクやシリコンオイルが製造装置などに付着し製造  
現場を汚染するという問題がある。

【0004】また、特開平2-170867号には、硬  
化性組成物中に、シリカ等の無機粒子や有機樹脂の粒子  
を添加する方法が示されている。



特開平9-100326

2

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シリカ等の無  
機粒子は比重が重いので、経時的に組成物中で沈降する  
問題がある。また、有機樹脂粒子の場合には、それ単独  
での使用では十分な滑り性が得られず、滑り性及び耐ブ  
ロッキング性を高めようとすると粒子の添加量を増やす  
必要がある。しかし、こうして添加量を増すと得られる  
塗膜表面の凸凹が大きくなる結果、伝送損失が増加した  
り、テープ心線の強度が低下したり、さらに透明度の低  
下により着色素線の色別が困難となるなど種々の問題が  
ある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題  
を解決するため鋭意検討した結果、充填剤として、表面  
に存在するシラノール基を封鎖処理した球状シリコーン  
ゲル粒子を適量添加することによって、良好な透明性と  
ともに、優れた滑り性及び耐ブロッキング性を示す硬化  
被覆が得られるテープ化材組成物が得られることを見い  
出した。すなわち、本発明は、(A) (メタ) アクリレ  
ートオリゴマー、(B) 重合性二重結合を有する反応性希  
釈剤、(C) 光重合開始剤、及び(D) 表面のシラノール基を  
封鎖するように処理された、平均粒子径が0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$   
である球状シリコーンゲル粒子を含有してなる紫外線硬  
化型光ファイバ用テープ化材組成物を提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明  
する。

## 【0008】(A) (メタ) アクリレートオリゴマー

本発明で用いられる(メタ)アクリレートオリゴマー  
は、(メタ)アクリレート樹脂を主成分とする、従来公  
知の紫外線硬化型樹脂組成物に通常使用されるものであ  
り、例えば、ウレタン系(メタ)アクリレートオリゴマ  
ー、エポキシ系(メタ)アクリレートオリゴマー、エー  
テル系(メタ)アクリレートオリゴマー、エステル系  
(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート系  
(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる。この  
(メタ)アクリレートオリゴマーは、通常、200~2  
0,000の分子量を有する。

【0009】これらのオリゴマーは、ポリイソシアネ  
ート化合物及び水酸基を有する(メタ)アクリレート化  
合物をウレタン化することにより、あるいはビスフェノ  
ールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ  
樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ  
ール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、多価ア  
ルコールと $\epsilon$ -カプロラク톤の付加物等の化合物と、  
(メタ)アクリル酸との反応により合成することができ  
る。

【0010】ウレタン系(メタ)アクリレートオリゴ  
マーは、下記に例示するポリエーテルポリオール、ポリエ

50



ステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオール、イソシアネート化合物及び水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物をウレタン化することによって得られる。

【0011】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロピレンオキサイドとエチレンオキシサイドの共重合体；テトラヒドロフランとプロピレンオキサイドの共重合体；テトラヒドロフランとプロピレンオキサイドの共重合体；ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体；ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体等を挙げることができる。

【0012】これらの市販品としては、例えば、(1) ポリエチレングリコールとして、三洋化成工業株式会社製の「PEG 600」、「PEG 1000」、「PEG 2000」、(2) ポリオキシプロピレングリコールとして、武田薬品工業株式会社製の「タケラックP-22」、「タケラックP-21」、「タケラックP-23」、(3) ポリテトラメチレンエーテルグリコールとして、保土谷化学株式会社製の「PTG 650」、「PTG 850」、「PTG 1000」、「PTG 2000」、「PTG 4000」、(4) プロピレンオキサイドとエチレンオキシサイドの共重合体として、三井東圧化学社製の「ED-28」、旭硝子社製の「エクセノール 510」、(5) テトラヒドロフランとプロピレンオキシサイドの共重合体として、保土谷化学社製の「PPTG 1000」、「PPTG 2000」、「PPTG 4000」、日本油脂社製の「ユニセーフ DCB-1100」及び「ユニセーフ DCB-1800」、(6) テトラヒドロフランとエチレンオキシサイドの共重合体として、日本油脂社製の「ユニセーフDC-1100」、「ユニセーフDC-1800」、(7) ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体として、日本油脂社製の「ユニオール DA-400」、「ユニオール DA-700」、(8) ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体として、日本油脂社製の「ユニオール DB-400」等を挙げることができる。

【0013】ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールの如きジオール化合物と $\epsilon$ -カプロラクトン又は $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンとの付加反応物；上記ジオール化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸の如き二塩基酸との反応生成物；上記ジオール化合物と上記二塩基酸と $\epsilon$ -カプロラクトン又は $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンとの三成分の反応生成物等を挙



げることができる。

【0014】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、あるいは1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-オクタンジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2-メチルプロパンジオール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール等の低分子ポリオールとジエチルカーボネート等の短鎖ジアルキルカーボネートとの反応により得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。

【0015】さらに、これらのポリカーボネートポリオールの、エチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド又は $\epsilon$ -カプロラクトン又は $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン付加反応物であるポリエステルジオール等も用いることができる。ポリカーボネートポリオールの市販品としては、「デスモフェン2020E」(住友バイエル株式会社製)、「DN-980」(日本ポリウレタン株式会社製)、「DN-981」(日本ポリウレタン株式会社製)、「DN-982」(日本ポリウレタン株式会社製)及び「DN-983」(日本ポリウレタン株式会社製)等が挙げられる。

【0016】また、上述したポリイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、リレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が使用される。これらの中では、環状構造を有するポリイソシアネートが、高ヤング率を有する硬化物が得られるので特に好ましい。

【0017】エポキシ系(メタ)アクリレートオリゴマーの例としては、グリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物であればいずれでも良いが、なかでもベンゼン環、ナフタレン環、スピロ環、ジシクロペンタジェン、トリシクロデカン等の環状構造を有し、かつグリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸の反応生成物が、硬化物のヤング率が高いので好ましい。

【0018】更にこれらの中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等のビスフェノー



ル類及びフェノール樹脂等の芳香環を含むフェノール類のグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸の反応生成物が、高ヤング率となるので好ましい。

【0019】さらに、エーテル系(メタ)アクリレートオリゴマー、エステル系(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート系(メタ)アクリレートオリゴマーは、上記ウレタン系(メタ)アクリレートオリゴマーの項で記載したポリオールと(メタ)アクリル酸との反応によって得ることができる。

#### 【0020】(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤

この反応性希釈剤は、組成物の粘度調整のために配合される。このような反応性希釈剤としては、アミノ基や水酸基を含む化合物に(メタ)アクリル酸がエステル化反応及びアミド化反応で結合した構造の化合物等が挙げられ、例えばメトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリε-カプロラク톤モノ(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アシッドホスフェート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N,N'-ジメチルアクリルアミド、およびN-ビニルピリドン、N-ビニルピリジン、N-



ビニルカプロラク톤等の単官能基重合性希釈剤；

【0021】例えば、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、2,2'-ジ(ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、2,2'-ジ(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、ペンタンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタトルジ(メタ)アクリレート、2,2'-ジ(グリシジロキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物等の2官能重合性希釈剤；

【0022】例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントテトラ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシ)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレート等の多官能重合性希釈剤がある。これらの希釈剤は、(メタ)アクリレートオリゴマー100重量部当たり、通常10~200重量部用いられる。

#### 【0023】(C) 光重合開始剤

光重合開始剤(C)としては、公知のものを使用することができ、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノンジエチルケタール、アルコキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノンおよび3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、4,4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトン、ベンジルおよびベンジルメチルケター

ル等のベンジル誘導体、ベンゾインおよびベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、キサントン、チオキサントンおよびチオキサントン誘導体、フルオレン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-10 (モルホリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。これらは一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

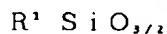
【0024】これらのなかでは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントンおよびチオキサントン誘導体、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1の群から選ばれる1種または2種以上の混合系が硬化性が高いので特に好ましい。該光重合開始剤の配合量は、(メタ)アクリレートオリゴマー(A) 100重量部当たり0.1~10重量部が好ましい。

【0025】なお、必要に応じて、上記の光重合開始剤による光重合反応を促進するために、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、トリフェニルホスフィン等のアルキルホスフィン系光重合促進剤、p-チオジグリコール等のチオエーテル系光重合促進剤などを添加してもよい。これらの化合物の添加量は、通常(メタ)アクリレートオリゴマー100重量部当たり0.01~10重量部の範囲が好ましい。

【0026】(D) 表面処理された球状シリコーンゲル粒子

(D) 成分の球状シリコーンゲル粒子はその表面に存在するシラノール基をオルガノシリル基で封鎖するように処理されたものである。

【0027】球状シリコーンゲル粒子は、式：



(式中、 $R^1$  は1価の有機基)で表されるモノオルガノシロキサン単位を主成分とする、シロキサン結合による三次元網目構造を有する、いわゆるポリオルガノシロセスキオキサンの球状粒子であり、珪素原子に結合する有機基(例えば上記の $R^1$ )としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリー

基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、さらにこれらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子やシアノ基等で置換された、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフルオロプロピル基などの、通常炭素原子数1~10、特に脂肪族不飽和結合を有しない炭素原子数1~6の、非置換又は置換の1価炭化水素基があげられる。これらの中で、原料の入手し易さ、工業的製造面の容易さ、あるいはシリコーンゲル粒子の安定性等の点から、メチル基などの低級アルキル基が好ましいが、一部にビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等を含むものであってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、ケイ素原子に結合する有機基としてその他の官能性基、例えばアミノ基や、(メタ)アクリル基などを有する置換基を含んだ球状変性シリコーンゲル粒子を用いることもできる。

【0028】この球状シリコーンゲル粒子は、上記したようにモノオルガノシロキサン単位を基本的な構成単位としたポリオルガノシロセスキオキサン粒子であるが、これは、構成単位の一部として、トリオルガノシロキサン単位( $R^1$ ,  $SiO_{1/2}$  単位)、ジオルガノシロキサン単位( $R^1$ ,  $SiO_{2/3}$  単位)、 $SiO_{4/3}$  単位等を含むものであってもよい(ここで、 $R^1$  は前記の通りである)。

【0029】このような球状シリコーンゲル粒子は、公知の方法、例えば下記式(1)：



(式中、 $R^1$  は上記と同様の意味を示す。 $X$ は塩素、臭素等のハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基である)で表される、加水分解性基又は原子を有するオルガノシラン化合物を酸又はアルカリ触媒の存在下で加水分解する、所謂ゾルーゲル法により合成することができる。この際に、場合によっては式(1)で示されるオルガノシランとともに、式： $R^1$ ,  $SiX$ 、 $R^1$ ,  $SiX_2$ 、及び $SiX$ 。(式中、 $R^1$  及び $X$ は前記のとおり)で示される加水分解性基又は原子を有するオルガノシランの1種又は2種以上を共加水分解してもよい。

【0030】通常、上記合成法により得られた球状シリコーンゲル粒子を、透明性を損なわない程度の少量の配合量でそのまま本発明の組成物に添加しても、硬化物表面の滑り性、耐ブロッキング性は向上しない。それは、この球状シリコーンゲル粒子の表面にはかなりの量のシラノール基が存在し、これが硬化物表面の滑り性、耐ブロッキング性に悪影響を及ぼすためと考えられる。

【0031】本発明で(D)成分として用いられるものは、後述するシリル化剤により表面処理され、表面に存在するシラノール基がオルガノシリル基で封鎖され不活性化されている。その結果、得られる硬化物の滑り性及び耐ブロッキング性が大きく改善された。

【0032】用いられる表面処理剤(即ち、シリル化



9

剤)としては、式(2)：



[ここで、Rは前記R<sup>1</sup>と同様の有機基を示し、R<sup>1</sup>について例示したものと同様の、炭素原子数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素基を例示することができるが、特に、テープ化材の滑り性、耐ブロッキング性等の点から、メチル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等であることが好ましい。]で表される、トリオルガノシリル基等のオルガノシリル基を有する、アルコキシシラン、ヒドロキシシラン、クロロシラン、シリルアミン、シラザン、シロキサン等があげられ、中でも好ましいのは、式(2)で表されるトリオルガノシリル基を有する上記処理剤であり、特に比較的处理能力(即ち、シリル化能力)の高いシリルアミン、ヘキサオルガノジシラザン等のオルガノシラザンを用いるのがより効果的である。このような表面処理剤の具体例としては、次の化合物が挙げられ、これらの1種を単独で、又は、2種以上併用して使用することができる。

【0033】(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPh(OCH<sub>3</sub>)、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Ph)<sub>2</sub>SiN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〔ここで、Phはフェニル基を示す。〕

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、

【0034】表面処理は、例えば、反応容器内で未処理の球状シリコーンゲル粒子と処理剤とを混合接触した後、熱処理を行うことで、容易に行うことができる。これらの処理剤を混合接触する場合、処理剤はそのまま混合したり、あるいは、水望ましくはDBU(ジアザビシクロウンデセン)などの強塩基を含んだ水と球状シリコーンゲル粒子をあらかじめ混合しておき、次に処理剤を混合接触する方法等が使用できる。処理剤の使用量は、球状シリコーンゲル粒子の比表面積と処理剤の分子占有面積から決定され、通常、球状シリコーンゲル粒子の0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

【0035】表面処理された球状シリコーンゲル粒子の表面では、シラノール基が用いられた表面処理剤によりオルガノシリル基で封鎖され不活性化されている。封鎖基は用いられた表面処理剤により異なるが、例えば前記一般式(2)で表されるトリオルガノシリル基を初めとして、

【0036】

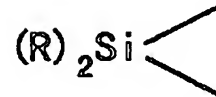
〔化1〕

(6)



特開平9-100326

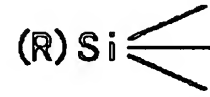
10



で表されるジオルガノシリル基、

【0037】

〔化2〕



10

で表されるモノオルガノシリル基等が挙げられる。尚、封鎖基としてのトリオルガノシリル基は表面のシラノール基1個を封鎖して(R)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位を形成しているものであり、封鎖基としてのジオルガノシリル基は表面の2個のシラノール基を封鎖して粒子の表面で

(R)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>単位を形成し、モノオルガノシリル基は3個のシラノール基を封鎖して(R)SiO<sub>3/2</sub>単位を形成しているものである。封鎖基は、式(2)で表されるトリオルガノシリル基が好ましく、特に硬化被膜の耐ブロッキング性、滑り性等の点からトリメチルシリル基などのトリアルキルシリル基であることが好ましい。

【0038】この表面処理された球状シリコーンゲル粒子は、得られる硬化物表面の滑り性、及びテープ化材の膜厚の点から、平均粒子径0.1~5μmであり、特に0.1~3μmのものが好ましい。平均粒子径が0.1μm未満であると目的とする耐ブロッキング性や滑り性が得られないものであり、5μmを超えると硬化被膜の表面状態が悪くなったり、又、粒子が沈降しやすくなる等の不利を生ずる。

30

【0039】この表面処理された球状シリコーンゲル粒子の配合量は、通常、(A)、(B)及び(C)成分の合計100重量部当たり、0.1~5重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5~3重量部である。配合量が少なすぎると、硬化物の滑り性、耐ブロッキング性の向上効果が得難く、多すぎると硬化物の透明性及び強度が低下する上、経済的にも不利である

【0040】組成物及び硬化被覆

本発明のテープ化材組成物には、前記成分の他に、例えば、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、着色顔料、前記(D)成分以外のフィラー、溶剤等を本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて添加することができる。組成物は所要の成分を配合することにより調製することができ、その粘度は作業性の点で、特にテープ心線の通常の製造条件との適合性から、通常1000~10000cP(25℃)の範囲が望ましい。

【0041】該組成物は、通常の紫外線硬化型組成物の場合と同様に紫外線の照射により硬化させることができ、硬化物が得られる。こうして得られる硬化被覆は、外部力から光ファイバを保護するのに望ましい、30~15

50

Okgf/mm<sup>2</sup>程度の高ヤング率を達成する。

【0042】本発明の組成物は、光ファイバ用のテープ化材としてはばかりでなく、セカンダリコーティング材、着色コーティング材としても適用することができる。さらに、光ファイバ用に限らず、種々の基材の表面保護コーティング材としても利用することができる。

【0043】

【実施例】

(1) 球状シリコーンゲル粒子の合成

【0044】合成例1

<球状シリコーンゲル粒子-I 及び-I I>5リットルのガラス容器にpHが6.8の水3,660gとアンモニア水(濃度28%)90gを添加攪拌した。得られた混合液を攪拌翼を回転数200rpmで回転させる低速攪拌下、液温を5~10℃に保ちながら、メチルトリメトキシシラン750gを3時間かけて滴下した。更に、液温を5~10℃に保ちながら4時間攪拌した後、液温を40~50℃に加熱しその温度で1時間攪拌した。その結果、シリコーンゲルスラリーが得られた。次にこのようにして得たシリコーンゲルスラリーを加圧濾過して水分が約30%のケーキ状物とした後、105℃の乾燥機中で乾燥した。得られた乾燥物をジェットミルで解砕した。得られた微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、粒径が1.6~2.0μmの球状粒子であり、これは表面に多量の活性シラノール基を有するものであると考えられる。こうして得られたものを球状シリコーンゲル粒子-I という。次いでこの球状シリコーンゲル粒子-I 100gとイオン交換水1.0gをミキサーで混合し、60℃で24時間加熱処理した。処理した混合物を室温まで冷却し、ヘキサメチルジシラザン2.0gを添加混合後、24時間室温の放置した。更に120℃で24時間熱処理を行い、表面のシラノール基がトリメチルシリル基で封鎖された球状シリコーンゲル粒子を得た。こうして得たものを、以下、球状シリコーンゲル粒子-I I という。

【0045】合成例2

<球状シリコーンゲル粒子-I I I>球状シリコーンゲル粒子-I 100重量部を、ヘキサメチルジシラザンの代わりにジメチルフェニルシリルジメチルアミン3重量部を使用した以外は合成例1と同様に処理して、表面のシラノール基がジメチルフェニルシリル基で封鎖された球状シリコーンゲル粒子を得た。得られた処理後のものを、以下、球状シリコーンゲル粒子-I I I という。

【0046】(2) ウレタンアクリレートオリゴマーの合成

数平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学社製、商品名:PTG-2000)201g、2,4-トリレンジイソシアネート52.5gを反応容器に仕込み、この混合物を60~70℃の温度で6時間反応させた。次にこの反応混合物に、数平均分子量650のポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学社製、商品名:PTG-650)153g、2,4-トリレンジイソシアネート

92.9gを加え、更に60~70℃の温度で6時間反応を行った。こうして得られた反応混合物を約40℃まで冷却した。これに2,6-ジ-ターシャリーブチルヒドロキソトルエン0.15g、ジブチルスズジラウレート0.08g及び2-ヒドロキシエチルアクリレート118.4gを添加し、温度60~70℃で3時間反応を行い、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0047】(3) 紫外線硬化型樹脂組成物の調製

前記で得られたウレタンアクリレートオリゴマー55部、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(三菱化成工業社製、SA-1002)15部、ビスフェノールA変性ジアクリレート(東亜合成社製、M-210)10部、N-ビニルピロリドン10部、イソボルニルアクリレート10部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3部を混合し、ベース組成物を調製した。該ベース組成物の粘度は25℃で8,000cPであった。

【0048】実施例1~3、比較例1、2

表1に示す組成となるように、ベース組成物に前記の処理済み又は未処理の球状シリコーンゲル粒子を配合し、得られた混合物を3本ロールミルで2回混練した。こうして得られたテープ化材組成物から下記に示すようにして硬化フィルムを作成し、物性を評価した。結果を表1に示す。

【0049】比較例3

実施例1において、球状シリコーンゲル粒子-I Iの代わりに、球状シリカ(アドマファインSO-C5、アドマテック社製、平均粒径2μm、粒度分布0.1~5μm)を球状シリコーンゲル粒子-I Iと同様にヘキサメチルジシラザンで表面処理したものを使用した以外は、実施例1と同様にしてテープ化材組成物を得、同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0050】<評価方法>

1. サンプルの作成

ガラス板上にテープ化材組成物を200~300μmの膜厚に塗布し、500mJ/cm<sup>2</sup>(波長350nm)の紫外線を照射し硬化フィルムを得た。

【0051】2. ヤング率の測定

25℃、相対湿度50%で硬化フィルムを24時間状態調整した後、標線間25mm、引っ張り速度1mm/minの条件で2.5%引っ張り弾性率を測定した。

【0052】3. ブロッキング性

5cm×5cmに切断した硬化フィルムを2枚のガラス板にはさみ、100gの荷重をのせて24時間放置後密着の程度を次の基準で評価した。

○:容易にはがれる。

△:やや密着している。

×:密着している。

【0053】4. 滑り性

25℃、相対湿度50%で硬化フィルムを24時間状態



調整した後、荷重200g、テーブルスピード150 mm/min (ASTM D1894) の条件で硬化フィルム同士の動摩擦係数を測定した。

#### 【0054】5. 沈降性

硬化前のテープ化材組成物を、40℃で1ヶ月間放置した後、粒子の沈降状態を肉眼で観察した。

○：分離（沈降なし）

×：明らかな分離（沈降）有り

#### \*【0055】6. 透明性

膜厚50μmの硬化フィルムを作成し、フィルムを肉眼で透かして見た場合に、フィルムの向こう側が透けて見えるかどうかを基準として評価した。

○：透けて見える。

×：透けて見えない。

#### 【0056】

\* 【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
<b>配合比[質量部]</b>						
ベース組成物	100	100	100	100	100	100
球状シリコーン粉 - I <sup>※1</sup>	-	-	-	2	10	-
球状シリコーン粉 - II	2	5	-	-	-	-
球状シリコーン粉 - III	-	-	2	-	-	-
球状シリコーン粉 <sup>※2</sup>	-	-	-	-	-	2
<b>物性</b>						
耐ブロッキング性	○	○	○	×	○	○
動摩擦係数	0.25	0.21	0.26	※2	0.24	0.25
ヤング率[kg/cm <sup>2</sup> ]	92	88	90	90	88	87
沈降性	○	○	○	○	○	×
透明性	○	○	○	○	×	○

(注) ※1 本発明の条件を満たさないフィラーである。

※2 動摩擦係数が5を超え、測定不可であった。

#### 【0057】

【発明の効果】本発明の組成物によれば、良好な透明性、耐ブロッキング性及び滑り性を有する硬化被覆が得られる。この組成物は安定性が良好であるので保存中に※

※成分の分離が起こらない。得られる硬化物はヤング率が高く、光ファイバ用テープ化材を初めとして各種の保護被覆として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 小堀 正平

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 浅野 雅俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内